

⑤

Int. Cl. 2:

**C 07 C 31/02**

C 07 C 29/14

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 26 28 987 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 26 28 987**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 28 987.2

⑬

Anmeldetag:

28. 6. 76

⑭

Offenlegungstag:

12. 1. 78

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮ —

①

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Alkanolen

②

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

③

Erfinder:

Elliehausen, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Hohenschutz, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 6800 Mannheim;  
Strohmeyer, Max, Dipl.-Chem. Dr., 6703 Limburgerhof;  
Kummer, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal

④

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-AS 12 77 232

DE-AS 12 69 605

DE-OS 21 45 297

DE-OS 19 49 296

**DE 26 28 987 A 1**

**BEST AVAILABLE COPY**

2628987

Patentanspruch

Verbessertes Verfahren zur Hydrierung von  $C_3-C_5$ -Alkanalen zu den entsprechenden Alkanolen bei 130 bis 190°C und 30 bis 300 bar Wasserstoffdruck in der Flüssigphase in Gegenwart von Wasser mittels Nickel enthaltender Trägerkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu einen Katalysator verwendet, dessen aktive Masse

40 bis 80 Gew.% Nickel  
10 bis 50 Gew.% Kupfer und  
2 bis 10 Gew.% Mangan

enthält.

BASF Aktiengesellschaft

li

Verfahren zur Herstellung von Alkanolen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von  $C_3$ - $C_5$ -Alkanolen durch Hydrierung der entsprechenden Alkanale in der Flüssigphase mittels Nickel enthaltenden Trägerkatalysatoren.

Dieses Verfahren ist, sieht man von der erfindungsgemäßen Ausführungsform ab, in zahlreichen Varianten allgemein bekannt und bedarf daher lediglich der prinzipiellen Erläuterung. In allen Fällen nämlich wird der Aldehyd bei 100 bis 220°C und 8 bis 300 bar Wasserstoffdruck in der Flüssigphase an einem Kontakt hydriert. Um der unerwünschten Ätherbildung entgegenzuwirken, verwendet man etwas Wasser mit, eine Verfahrensweise, die indes die Lebensdauer des Katalysators herabsetzt. Unabhängig davon bilden sich bei der Hydrierung auch noch andere Nebenprodukte, welche die Destillation des Rohalkohols erforderlich machen, und zwar selbst dann, wenn man von reinen Aldehyden ausgeht.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diesen Nachteilen durch Modifikation der Verfahrensbedingungen, vor allem aber des Hydrierkatalysators abzuhelpen. Diesen Versuchen indes blieb der Erfolg bisher versagt.

Der Erfindung lag dementsprechend die Aufgabe zugrunde, die Hydrierung von  $C_3$ - $C_5$ -Alkanalen insoweit zu verbessern, daß eine destillative Reinigung der Alkohole entbehrlich und die Lebensdauer des Katalysators erhöht wird.

Es wurde ein verbessertes Verfahren zur Hydrierung von  $C_3$ - $C_5$ -Alkanalen in der Flüssigphase zu den entsprechenden Alkanolen bei 130 bis 190°C und 30 bis 300 bar Wasserstoffdruck in Gegenwart von Wasser mittels Nickel enthaltender Trägerkatalysatoren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist,

daß man hierzu einen Katalysator verwendet, dessen aktive Masse

40 bis 80 Gew.% Nickel  
10 bis 50 Gew.% Kupfer und  
2 bis 10 Gew.% Mangan

enthält.

Als Trägermaterialien kommen die hierfür üblichen Stoffe wie Kieselsäure, Silikate und Aluminiumoxid in Betracht. Je nach Größe der Teilchen, deren mittlerer Durchmesser vorzugsweise 4 bis 8 mm beträgt, nimmt dieses Material nach den üblichen Techniken der Katalysatorbereitung soviel der aktiven Metalle auf, daß deren Anteil an der Gesamtmasse des Kontaktes 15 bis 35 % ausmacht.

Die gemäß der Erfindung zu verwendenden Katalysatoren können z.B. in der Weise hergestellt werden, daß man das Trägermaterial mit einer wäßrigen Lösung aus Ni-nitrat, Cu-nitrat und Mn-nitrat, welche die Metalle in dem vorgegebenen Gewichtsverhältnis enthält, tränkt, die Teilchen anschließend trocknet und diesen Vorgang so oft wiederholt, bis die gewünschte Menge an Metall auf den Träger aufgebracht ist. Anschließend erhitzt man das Material in Gegenwart von Luft auf etwa 500 bis 600°C, wobei die Metallsalze in die entsprechenden Oxide übergehen. Vor dem Einsatz zur Hydrierung werden die Oxide dann <sup>zur</sup> bei 280 bis 300°C/aktiven Metallform reduziert. Man kann die Reduktion im Hydrierreaktor vornehmen, jedoch ist es im allgemeinen wirtschaftlicher, hierfür eine gesonderte Apparatur zu verwenden. Die Menge des Katalysators wird vorzugsweise so bemessen, daß während der Hydrierung jedem Mol Alkanal 40 bis 100 g aktives Metall bei einer Verweilzeit von einer Stunde zur Verfügung stehen.

Die Hydrierung selbst nimmt man unter den angegebenen Bedingungen nach den üblichen, vorzugsweise kontinuierlichen Methoden vor. Um die Wärmeführung zu erleichtern, empfiehlt es sich, das Alkanal zu verdünnen, und zwar vorzugsweise mit dem Verfahrensprodukt, dem entsprechenden Alkanol. Auf 1 l Alkanal verwendet

man hierbei in der Regel 4 bis 8 l des Alkanols. Weiterhin ist es zur Zurückdrängung der Ätherbildung von Vorteil, 50 bis 200 ml Wasser pro l Alkanal mitzuverwenden. Nach beendeter Reaktion kann das Wasser mit geringem Energieaufwand durch Azeotropdestillation aus dem Alkanol entfernt und zusammen mit dem hierbei übergehenden Alkanol wieder in die Hydrierungsstufe zurückgeführt werden.

Größte wirtschaftliche Bedeutung hat das erfindungsgemäße Verfahren bei der Herstellung der Alkanole auf dem Wege über die Hydroformylierung von  $C_2$ - $C_4$ -Olefinen (Oxosynthese). Hydroformyliert man beispielsweise Propylen mittels eines Kobaltkatalysators, so erhält man ein Rohgemisch aus etwa 60 Gew.% n-Butyraldehyd und 20 Gew.% iso-Butyraldehyd und 12 Gew.% Butanolen sowie einigen Nebenprodukten. Die Hydrierung dieses Rohgemischs (nach Abtrennung des Hydroformylierungskatalysators) ist nachteilig, weil sich n- und iso-Butanol weitaus schlechter destillativ trennen lassen, als die entsprechenden, tiefer siedenden Aldehyde. Es liegt daher nahe, erst die Alkanale in reiner Form herzustellen und dann die Hydrierung vorzunehmen. Diese Verfahrensweise bot aber bisher keine Vorteile, weil auch die Alkanole nochmals einer Totaldestillation unterworfen werden mußten. Ähnliche Überlegungen gelten für die Herstellung des Propan-1-ols und der über die Hydroformylierung zugänglichen Pentanole.

Das vorliegende Verfahren macht nun erstmals die weitere Reinigung der Alkanole, jedenfalls für die meisten technischen Zwecke, entbehrlich. Der hochsiedende Rückstand liegt unter der Nachweisgrenze und Carbonylzahl und Säurezahl sind kleiner als 0,1. Wider Erwarten hat der erfindungsgemäß zu verwendende Katalysator auch die doppelte Lebensdauer als der bisher weithin gebräuchliche Trägerkatalysator mit Nickel und Molybdän als aktiven Komponenten.

#### Beispiel 1

In einer großtechnischen Hydrieranlage, die aus zwei nacheinander geschalteten Hochdruckreaktoren mit je 6 m<sup>3</sup> Raum-

Inhalt bestand und die mit insgesamt 11 t Katalysator gefüllt war, wurden stündlich 5 t iso-Butyraldehyd bei 155 bis 185°C und 270 bar Wasserstoffdruck hydriert. Durch Rückführung des iso-Butanols wurde in den Reaktoren ein Volumenverhältnis Aldehyd:Alkohol von 1:6 aufrecht erhalten.

Der iso-Butyraldehyd entstammte der Hydroformylierung von Propylen. Nach Abtrennung aus dem Rohgemisch enthielt er praktisch keine Verunreinigungen, wurde jedoch vor der Hydrierung pro Liter mit 70 ml Wasser versetzt.

Der Katalysator bestand aus Kieselsäure des mittleren Teilchendurchmessers 6 mm. Er enthielt in der aktiven, reduzierten Form insgesamt 25 Gew.% Metall, welches sich seinerseits (Gesamtmenge = 100 %) aus

70 Gew.% Ni

25 Gew.% Cu

5 Gew.% Mn

zusammensetzte. Der Katalysator wurde in üblicher Weise durch mehrfaches Tränken und zwischenzeitliches Trocknen des Trägers mit einer Ni-nitrat, Cu-nitrat und Mn-nitrat enthaltenden wäßrigen Lösung und Überführung der Salze in die Oxide hergestellt. Die aktive Form wurde vor der Hydrierung im Hydrierreaktor hergestellt.

Das wasserhaltige rohe iso-Butanol, wasserfrei berechnet, hatte eine Reinheit von 99,5 %. Als Nebenprodukte enthielt es 0,14 Gew.% Di-iso-butyläther, 0,16 % Propanol, 0,09 % n-Butanol und 0,11 % sonstige Substanzen. Hochsiedende Anteile waren nicht nachzuweisen und Carbonyl- und Säurezahl lagen unter 0,1. Das durch Azeotropdestillation von Wasser befreite iso-Butanol hatte eine Reinheit von 99,9 %.

Über die Beobachtungszeit von 18 Monaten war keine Katalysatorregenerierung erforderlich und es kündigte sich auch kein Nachlassen der Katalysatoraktivität an.

Beispiel 2

Unter den Bedingungen von Beispiel 1, jedoch in einer Versuchsanlage und bei 160°C und 40 bar Wasserstoffdruck wurde n-Butyraldehyd zu n-Butanol hydriert.

Das Butanol fiel in 98,8%iger Reinheit an. Als Nebenprodukte wurden 0,9 Gew.% Di-n-butyläther sowie 0,3 % hochsiedende Anteile nachgewiesen. Säure und Carbonylzahl lagen unter 0,1.

Beispiel 3

Unter den Bedingungen von Beispiel 1, jedoch in einer Versuchsanlage und bei 150°C und 270 bar Wasserstoffdruck wurde Propionaldehyd zu Propanol hydriert. Das Propanol fiel in 99,7%iger Reinheit an. Als Nebenprodukte wurden 0,01 Gew.% Pentanol, 0,07 Gew.% Propionaldehyd-dipropylacetal und 0,02 Gew.% 2-Methyl-pentanol nachgewiesen. Die Säurezahl lag bei 0,25, die Carbonylzahl bei 0,03.

Mi